

研究简报

金属羰基化合物氧原子转移反应*

—在PhIO存在下Cr(CO)₆的CO 取代反应动力学与机理的研究

申建坤 师颜龙 高忆慈 史启祯

(兰州大学化学系)

Fred Basolo

(美国西北大学化学系)

关键词: 亚碘酰苯 六羰基合铬 氧原子转移 动力学

亚碘酰苯作为氧原子转移试剂越来越引起人们的注意。Patton^[1]曾在PhIO存在的条件下合成了 $[\eta^5-C_5(CH_3)_5ReCONOPPh_3]BF_4$ ，指出PhIO可能氧化消除了一个羰基。但有关PhIO与金属羰基化合物反应的动力学研究未见报道。为了解其反应性质，我们对在PhIO存在下Cr(CO)₆的取代反应进行了研究。

实 验

试剂: Cr(CO)₆是Stream公司产品，通过升华提纯；PhIO按文献^[2]报道的方法合成并提纯，通过了红外光谱和元素分析；甲醇和THF分别用Mg(OCH₃)₂和Na砂干燥，使用前蒸出。

仪器: 日本Shimadzu UV-240紫外分光光度计，美国Nicolet-5DX FT-IR光谱仪。

动力学实验: 动力学数据是通过配有恒温装置的UV-240紫外可见分光光度计测量产物的消光度得到。所有反应是在配体CH₃CN的浓度及PhIO表观浓度至少大于Cr(CO)₆浓度10倍条件下进行。所有操作是运用标准Schlenk Ar保护技术进行。按下列公式进行数据处理：

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = -k_{\text{obs}}t + \text{常数}$$

本文于1987年9月15日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题

式中 A_t 为时间 t 时产物的消光度, A_∞ 为反应终了产物的消光度。以 $\ln(A_\infty - A_t)$ 对 t 线性回归, 在约2个半衰期内求得 k_{obs} , 其线性相关系数 $r > 0.995$ 。

结果与讨论

由于PhIO在固态时是一多聚体⁽³⁾, 它不能溶于大多数有机溶剂中, 但在甲醇中由于生成 $\text{PhI}(\text{OCH}_3)_2$ 而有较好的溶解性。反应(1)是在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ (V/V = 1/2)混合溶剂中跟踪的。



红外动力学谱图(图1)表明在 1945cm^{-1} 有一上升峰, 按文献⁽⁴⁾报道该峰为 $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{NCCH}_3$ 的CO伸缩振动峰。结果表明表观速度常数 k_{ob} 分别与 $[\text{PhIO}]_{obs}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 成正比(图2、3), 与甲醇浓度的平方成反比(图4), 与 NCCH_3 浓度无关(表1)。故反应遵循速度方程(2):

$$r = k \frac{[\text{Cr}(\text{CO})_6][\text{PhIO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]^2} \quad (2)$$

文献⁽⁶⁾报道PhIO易与甲醇发生反应生成 $\text{PhI}(\text{OCH}_3)_2$ 单体, 同时 $\text{PhI}(\text{OCH}_3)_2$ 也易发生水解。因此在反应体系有下列平衡存在:

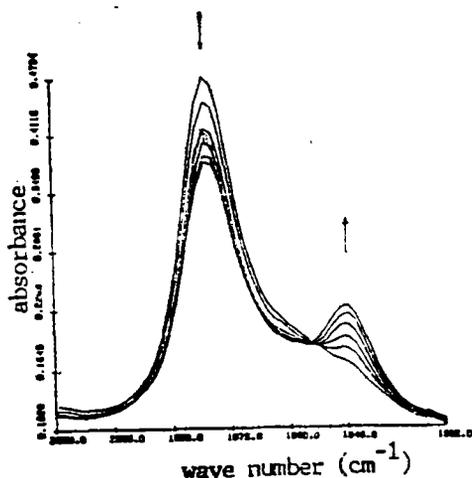


图1 反应(1)的红外动力学谱图
Fig. 1 Infrared absorbance changes
vs time for reaction(1)

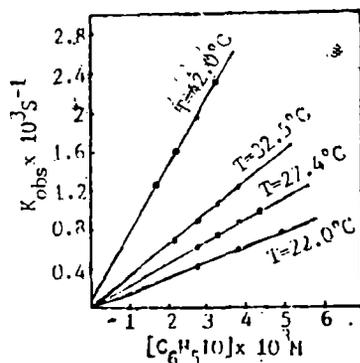


图2 表观速度常数与PhIO表观浓度的关系
Fig. 2 Plots of k_{obs} vs $[\text{PhIO}]_{obs}$
for reaction(1)

$[\text{H}_2\text{O}] = 0.153(\text{M})$, $\text{MeOH}/\text{THF} = 1/2(\text{V}/\text{V})$

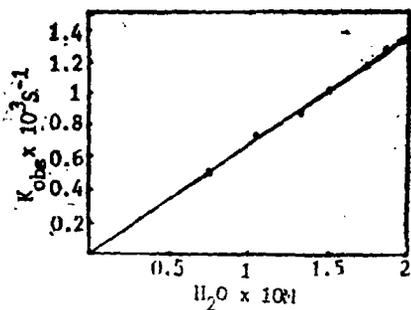


图3 表现速度常数与H₂O浓度的关系

Fig. 3 Plot of k_{obs} vs H₂O concentration for reaction(1)

MeOH/THF = 1/2(V/V), [PhIO]_{obs} = 2.83 × 10⁻³(M) t = 30℃

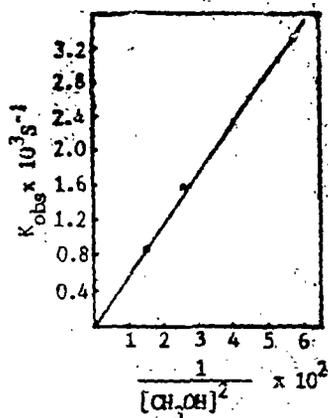


图4 表现速度常数与甲醇浓度的关系

Fig. 4 Plot of k_{obs} vs 1/[CH₃OH] for reaction(1)

[PhIO]_{obs} = 2.83 × 10⁻³(M), [H₂O] = 0.135(M) t = 30℃

表1 30℃时反应(1)的表现速度常数

Table 1 Observed Rate Constants for Reaction(1) at 30℃

(MeCN) × 10 ² (M)	$k_{obs} \times 10^3 (S^{-1})$
4.42	3.33
8.84	3.69
13.3	3.36
17.7	3.50

[PhIO]_{obs} = 2.83 × 10⁻³(M), H₂O = 0.135(M) MeOH/THF = 1/5(V/V).



即 $[PhIO] = k \frac{[PhI(OCH_3)_2][H_2O]}{[CH_3OH]^2}$, 在本实验条件下 $[CH_3OH] \gg [H_2O]$, 所以

$[PhIO] = k \frac{[PhIO]_{obs}[H_2O]}{[CH_3OH]^2}$ 。将上式与(2)式对比得

$$r = k_2 [Cr(CO)_6] [PhIO] \quad (4)$$

即反应按缔合机理进行。表2给出了[H₂O] = 0.153M CH₃OH/THF = 1/2(V/V)时, 以 k_{obs} 对[PhIO]_{obs}进行线性回归得到的速度常数和反应活化参数, 较小的ΔH[‡]和负的活化熵进一步支持了缔合机理。

综上所述, 提出如下机理是合理的;

